

**Análisis del plasma de cobre producido por ablación láser
mediante espectroscopía de emisión óptica**

NICOLAS CASTAÑO PALACIO

UNIVERSIDAD TECNOLÓGICA DE PEREIRA

Facultad de Ingenierías

Programa de Ingeniería Física

PEREIRA, 2019

**Análisis del plasma de cobre producido por ablación láser
mediante espectroscopía de emisión óptica**

TRABAJO DE GRADO PRESENTADO POR

Nicolás Castaño Palacio

COMO REQUISITO PARCIAL PARA OPTAR POR EL TÍTULO DE
INGENIERO FÍSICO

DIRECTOR DEL TRABAJO DE GRADO

PhD. Henry Riascos Landázuri

UNIVERSIDAD TECNOLÓGICA DE PEREIRA

Facultad de Ingenierías

Programa de Ingeniería Física

PEREIRA, 2019

Agradecimientos

Agradezco a mi familia y especialmente a mis padres, por brindarme su cariño y apoyo incondicional.

Agradezco a mis compañeros del grupo de investigación Plasma, Láser y Aplicaciones, en especial al profesor Henry Riascos, por compartir su amplio conocimiento y guiarme en la realización de este trabajo.

Índice de contenido

1	Preliminares	
1.1	Definición de plasma	10
1.2	Ablación láser en sólidos	12
1.2.1	Calentamiento	12
1.2.2	Vaporización	12
1.2.3	Masa ablacionada	12
1.3	Evolución del plasma	13
1.4	Emisión óptica	14
1.4.1	Radiación continua	14
1.4.2	Radiación discreta	15
2	Marco teórico	17
2.1	Temperatura	17
2.2	Grado de ionización	17
2.3	Plasma ópticamente delgado	17
2.4	Mecanismos de ensanchamiento de las líneas	19
2.4.1	Ensanchamiento natural	19
2.4.2	Ensanchamiento Doppler	19
2.4.3	Ensanchamiento Stark	20
2.4.4	Ensanchamiento instrumental	21
2.5	Equilibrio Termodinámico Local	21
2.6	Velocidad de expansión del plasma	22
3	Espectroscopía de emisión óptica	23
3.1	Determinación de la densidad electrónica	23
3.2	Determinación de la temperatura del plasma	24
3.2.1	Ajuste de Boltzmann	24
4	Sistema experimental	26
4.1	Diseño experimental	26
4.1.1	Láser Nd:YAG	28
4.1.2	Espectrómetro Czerny-Turner	30

5	Resultados y discusión	32
5.1	Espectros de emisión.....	32
5.2	Estimación de la densidad electrónica	35
5.3	Estimación de la temperatura electrónica	38
6	Conclusiones	42
	Bibliografía	43

Resumen

En este trabajo se presentan las mediciones de los parámetros del plasma de cobre en presencia de aire a presión y temperatura ambiente, producido por un láser Nd:YAG en su armónico fundamental (1064 nm) y segundo armónico (532 nm) con su máxima energía de 200 mJ y 100 mJ, respectivamente. La radiación del plasma fue estudiada mediante espectroscopía de emisión óptica y las imágenes de la pluma fueron capturadas por una cámara CCD. Se obtuvo el espectro de emisión del cobre en el rango de 400-800 nm. Las líneas de emisión de cobre neutro (CuI) son dominantes en el rango barrido. Para la estimación de la Temperatura electrónica, Se usó el método de Boltzmann de intensidades relativas, para lo cual se utilizó las líneas de CuI, identificadas en el rango espectral de 500-600 nm, mientras que la densidad electrónica se determinó a partir del ancho a media altura de la línea de 510.55 nm. El mayor valor de la temperatura alcanzado para el armónico fundamental es de 9871.6 K y para el segundo armónico 10103 K. También se estudió el perfil espacial de la densidad electrónica del plasma donde se obtuvo su mayor valor sobre la superficie del blanco. Por último se estudió la velocidad de expansión de las especies en la pluma, las cuales alcanzan su máxima velocidad de expansión a una distancia de 1 mm desde la superficie del blanco. Las mediciones fueron comparadas con experimentos publicados y fue encontrada una concordancia con la teoría del equilibrio termodinámico local.

Introducción

La ablación por láser pulsado (PLA, por sus siglas en inglés) tiene numerosas aplicaciones lo que la convierte en un área atractiva de la investigación fundamental. Los plasmas inducidos por láser de metales y aleaciones son de gran interés ya que tienen diferentes aplicaciones, por ejemplo, la síntesis de nanopartículas y el depósito de películas delgadas [1, 2, 3].

La comprensión y el estudio de la distribución espacial de los parámetros del plasma producido por láser, como son la temperatura electrónica, densidad electrónica y velocidad de los iones, es importante ya que permite mejorar el proceso de depósito de películas y en consecuencia la calidad de las mismas. Sin embargo, la física subyacente de la ablación con láser sigue presentando algunos inconvenientes debido a los complejos procesos de interacción láser-materia y plasma-ambiente. Muchos experimentos anteriores se han centrado en la expansión adiabática del plasma generado por láser en el vacío, a pesar de que la mayoría de las aplicaciones de PLA se realizan en presencia de un gas ambiental. La presencia de un gas ambiental afecta dramáticamente al blanco, al acoplamiento láser-plasma y a las características de expansión del plasma. Además surgen otros temas importantes de tratar como lo son la transferencia de calor, la formación y expansión de la pluma de plasma, la absorción de energía del láser, entre otros.

La espectroscopía de emisión óptica es una técnica de diagnóstico de plasmas usada por numerosos grupos de investigación. El uso creciente de esta técnica se ha visto reflejado en el gran número de publicaciones y aplicaciones, debido a que es un método no invasivo para el análisis de las especies que conforman el plasma. La espectroscopía del plasma, se basa en la radiación emitida por el plasma producido por un láser que incide sobre la muestra. Los espectros de emisión consisten en un conjunto de líneas espectrales provenientes de la radiación emitida por las diferentes especies iónicas con diferentes

estados de ionización y/o especies neutras excitadas, con longitudes de onda características, debido a sus distintos estados de transición.

Capítulo 1

Preliminares

1.1 Definición de plasma

El plasma es un estado de la materia la cual se encuentra ionizada parcial o totalmente, dicha ionización se produce cuando uno o más electrones se desprenden de un átomo o molécula neutra debido a la absorción de energía proveniente de una fuente externa por parte de las especies. Generalmente el plasma es un gas ionizado, pero para ser considerado como tal debe satisfacer dos criterios:

- Cuasi-neutralidad.
- Comportamiento colectivo.

La cuasi-neutralidad en el plasma se refiere a la cantidad de cargas negativas y positivas las cuales son iguales y por ende, la carga neta es nula, aunque hay perturbaciones que crean desequilibrio en la carga. La separación existente de cargas entre iones y electrones libres genera la aparición de campos eléctricos que producen un desplazamiento de cargas generando así campos magnéticos que perturban el desplazamiento de partículas cargadas que se encuentran en regiones alejadas en relación a las dimensiones del plasma, por tal motivo se consideran estos campos de largo alcance y es a esto a lo que se denomina comportamiento colectivo. A lo anterior debemos añadir una restricción relacionada con las colisiones, si tenemos un gas débilmente ionizado en el cual las partículas cargadas interactúan frecuentemente con átomos neutros, su movimiento puede ser considerado como el de un fluido y será dominado por las fuerzas hidrodinámicas ordinarias y no por las fuerzas electromagnéticas, es por eso que las especies deben presentar una baja colisión para que el gas pueda ser considerado como plasma.

Cerca del 99% de la materia del universo observable se encuentra en estado de plasma el cual se puede encontrar en las nebulosas gaseosas, el viento solar, la ionósfera, entre otros. Cabe resaltar que los plasmas se pueden clasificar en dos tipos: los naturales y los creados por el hombre, es por ello que no todos los plasmas son iguales y pueden diferenciarse entre sí por los siguientes parámetros:

- Temperatura electrónica
- Densidad electrónica

La figura 1.1 muestra los diferentes plasmas de acuerdo a su Temperatura y densidad.

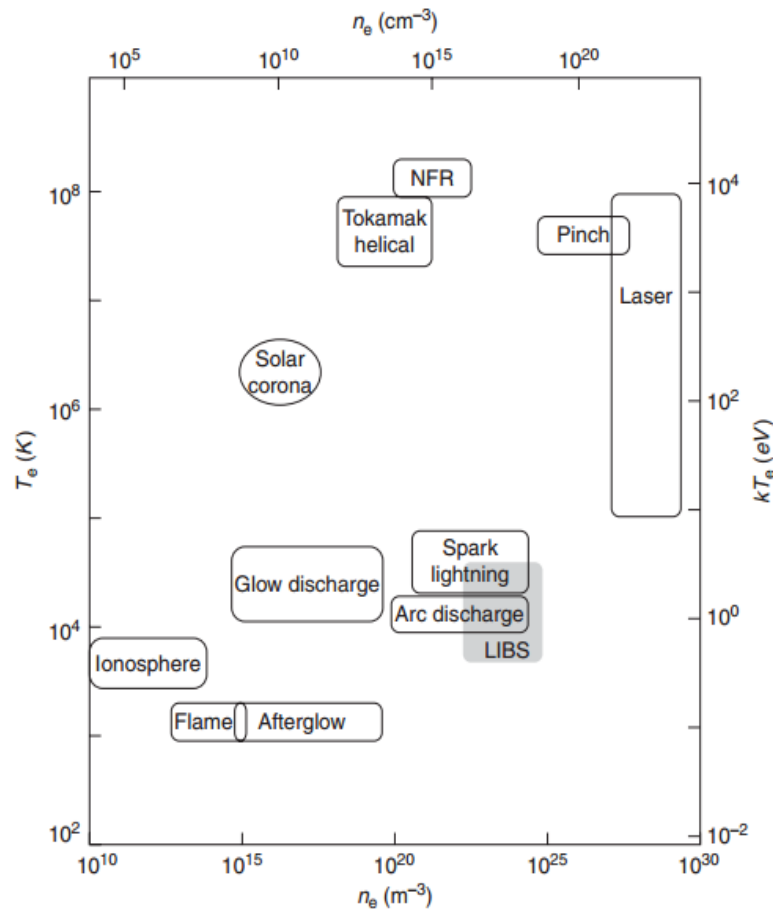


Figura 1.1. Esquema de plasmas, NFR (plasma por fusión nuclear), Laser (plasma producido por ablación).

1.2 Ablación láser en sólidos

La generación del plasma se debe a la interacción entre un haz proveniente de un láser y un material objetivo. La energía del haz es lo suficientemente alta para excitar las partículas y romper los enlaces atómicos que dan inicio a un proceso de ionización de las especies que componen el medio. La ablación se refiere a la remoción de una cantidad de material de la superficie del blanco de manera explosiva. Al incidir un pulso láser de alta potencia se calienta una región de la superficie que pasa de estado sólida a gaseosa (sublimación) en una fracción de la duración del pulso. Este proceso se puede dividir en diferentes etapas como se explica a continuación [4].

1.2.1 Calentamiento

El calentamiento de la superficie es generado por la interacción entre el haz láser y las partículas que componen la red cristalina del blanco. Debido a la absorción de energía por parte de los electrones, estos aumentan su energía cinética y empiezan a chocar contra la red cristalina provocando un incremento de las vibraciones, lo cual se traduce en el aumento de la temperatura en el área específica.

1.2.2 Vaporización

Las partículas de la región irradiada absorben energía del haz hasta que superen la energía de ligadura entre las moléculas y los átomos de la fase sólida al vapor instantáneamente. Entonces, una nube de vapor de alta densidad y alta presión, es generada e inicia su expansión en dirección perpendicular a la superficie del blanco.

1.2.3 Masa ablacionada

El material de la región irradiada y parcialmente evaporado es transferido a la fase de plasma, donde las especies son excitadas y emiten radiación óptica. No obstante, una porción de material removido deja el blanco en forma de vapor o líquido. Las partículas en la región vaporizada siguen ganando energía cinética y expandiéndose de forma explosiva, lo que fragmenta el material expulsando partículas y clústeres que viajan junto al vapor, Durante la expansión del vapor también se condensan y forman partículas en los

alrededores de la región de interacción con el blanco. Algunas partículas expulsadas regresan a la superficie depositándose.

La ablación realizada en la presencia de una atmósfera está acompañada por la emisión de un sonido característico. El sonido se genera por la interacción entre el láser y el blanco provocando el rápido aumento de la temperatura, por ende, de la presión generando una explosión de la superficie del blanco. El vapor en expansión genera una onda de choque ultrasónica la cual se propaga fuera del blanco barriendo el aire circundante. Acompañando la onda de choque viene un gas caliente con la misma composición química del blanco, que se expande formando una pluma de plasma.

1.3 Evolución del plasma

La expansión de la pluma depende de las propiedades y la cantidad del material removido del blanco, de la cantidad de energía que fue absorbida del pulso láser, del tamaño de la región irradiada y el ambiente donde se lleva a cabo la ablación [5]. Los espectros OES se registran en lapsos de cientos de nanosegundos y microsegundos después de la llegada del pulso láser a la superficie del blanco. Comprender la expansión del plasma durante este período de tiempo es sumamente importante para asegurarse de obtener medidas adecuadas. En los instantes iniciales la pluma de plasma presenta una alta densidad y emite radiación continua. En estos instantes el plasma se encuentra fuera del equilibrio y posee una dinámica difícil de describir a través de ecuaciones. Con el paso del tiempo la pluma se expande en dirección perpendicular a la superficie del blanco pasando a un régimen de equilibrio local donde la mayor parte de su energía se distribuye entre las diferentes especies por las colisiones con los electrones libres, al alcanzar dicho régimen la dinámica de la pluma puede ser descrita por ecuaciones termodinámicas de equilibrio. A medida que el plasma se expande va disipando energía con el entorno y a través de la emisión de radiación, estos son los principales factores que enfrían el plasma [6]. El tiempo de vida del plasma varía según las condiciones del entorno, en vacío una pluma de plasma presenta una vida media no superior a 2 μs . Por otro lado en atmósferas de presión ambiente la vida media de la pluma puede ser de hasta 30 μs (ver figura 1.2).

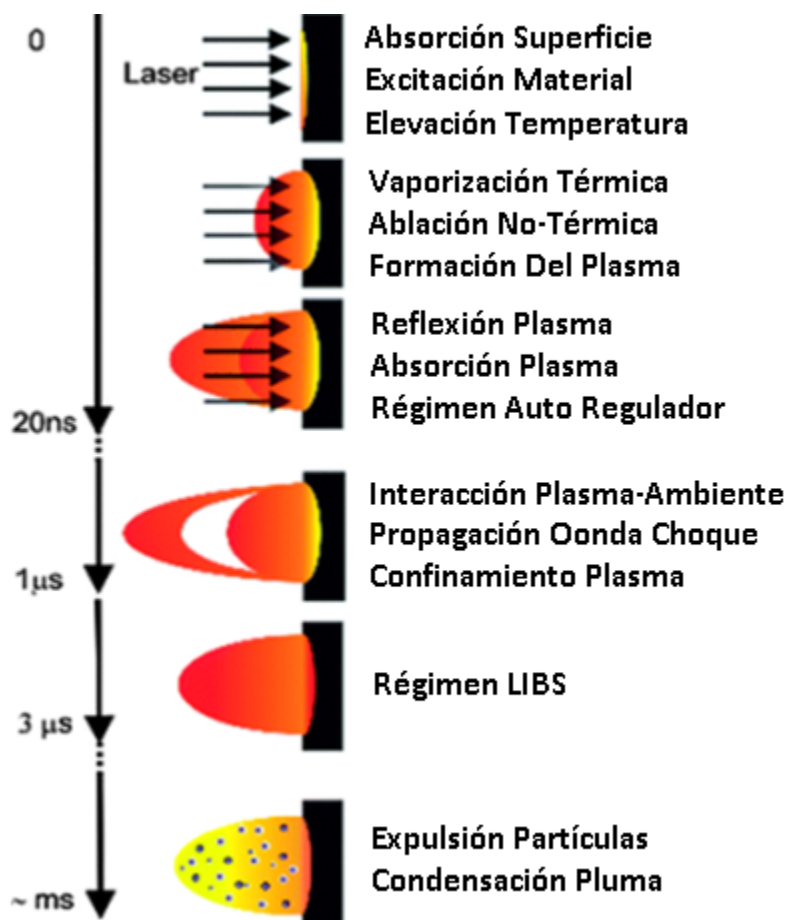


Figura 1.2. Ablación láser con pulsos de nanosegundos.

1.4 Emisión óptica

1.4.1 Radiación continua

En los momentos iniciales (inferiores a 1 μ s) de la vida del plasma, la pluma emite radiación continua debido a la desaceleración o desviación de los electrones debido a la interacción con los campos eléctricos de los iones donde la energía del fotón emitido corresponde a la energía cedida por el electrón en dicha interacción, este tipo de radiación se conoce como radiación Bremsstrahlung y tiene mayor probabilidad de ocurrir en las proximidades de los núcleos atómicos (ver figura 1.3). En el mismo lapso, los electrones se ven atraídos por los campos eléctricos de los núcleos atómicos, quedando atrapados en alguna de sus bandas de energía, este comportamiento se conoce como recombinación electrónica y es

prácticamente imposible separar la emisión de radiación por Bremsstrahlung o por recombinación electrónica.

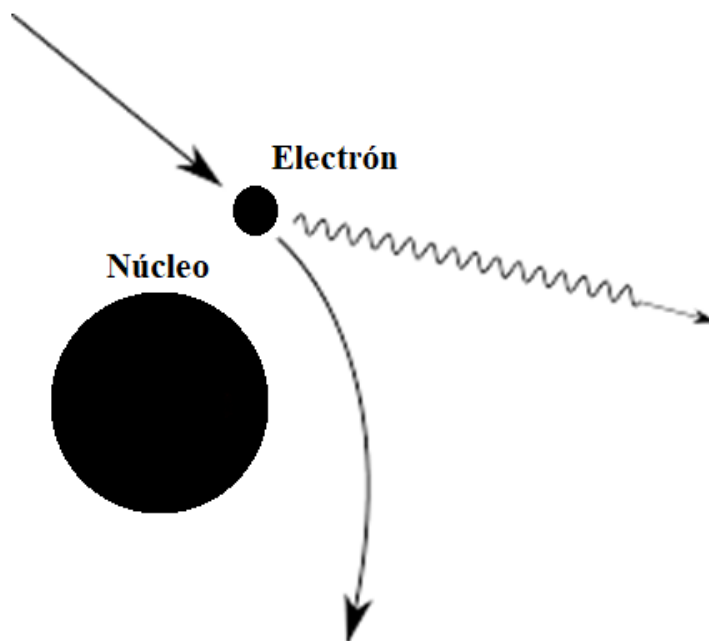


Figura 1.3. Esquema de la emisión de radiación Bremsstrahlung.

1.4.2 Radiación discreta

Después de $1\ \mu\text{s}$ de vida el plasma entra en un régimen colisional y emite radiación discreta también denotada radiación característica debida al decaimiento espontáneo de niveles excitados de los átomos neutros e iones. A medida que pasa el tiempo el plasma se expande y baja su coeficiente de absorción de radiación, esto hace que el plasma pueda ser descrito por ecuaciones de equilibrio y se torna transparente a su propia radiación.

El plasma emite líneas espectrales cuando un electrón de un átomo o ion, se encuentra en un estado cuántico y sufre una transición de un nivel superior (j), con energía E_j , a un nivel inferior (k), con energía inferior E_k . Por conservación de la energía podemos obtener la frecuencia de la onda de la línea espectral emitida. En la figura 1.8 se muestra la transición de un electrón entre dos estados atómicos, la transición es acompañada de la emisión de un

fotón con energía $h\nu_{jk}$ igual a la diferencia de energía entre los dos niveles envueltos en la transición, este fenómeno está descrito por:

$$h\nu_{jk} = \frac{hc}{\lambda_{jk}} = E_j - E_k = \Delta E_{jk} \quad (1.1)$$

Donde h es la constante de Planck, ν_{jk} y λ_{jk} son la frecuencia y longitud de onda respectivamente, c es la velocidad de la luz y ΔE_{jk} es la diferencia de energía entre los niveles de la transición.

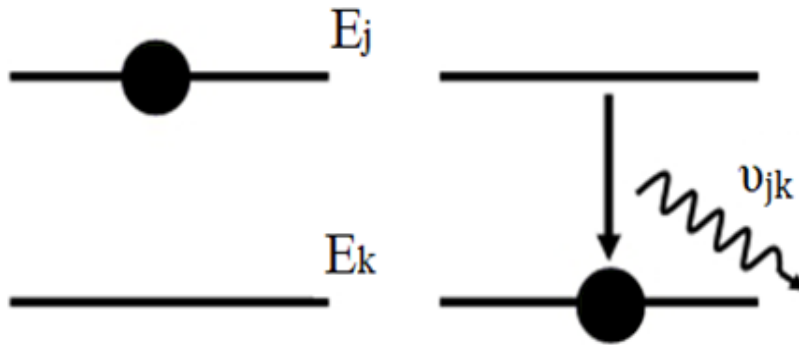


Figura 1.4. Transición electrónica entre dos estados estacionarios de un átomo.

Capítulo 2

Marco teórico

2.1 Temperatura

La temperatura electrónica está relacionada con la energía cinética de las partículas presentes en el plasma. Debido a la diferencia en masa, los electrones alcanzan el equilibrio termodinámico mucho más rápido que los iones o átomos neutros [5], por esta razón, la temperatura iónica puede ser muy diferente a la temperatura electrónica. La temperatura también se asocia con el grado de ionización, puesto que un plasma se considera frío si solo se encuentra ionizada una pequeña fracción de los átomos y moléculas del gas.

2.2 Grado de ionización

$$\alpha = \frac{n_i}{n_i + n_a} \quad (2.1)$$

Donde n_i es la densidad iónica y n_a es la densidad de átomos neutros. El grado de ionización indica el porcentaje de átomos que se encuentran ionizados presentes en el plasma.

2.3 Plasma ópticamente delgado

El análisis mediante espectroscopía de emisión óptica se basa en el hecho de que el plasma es ópticamente delgado, es decir, la radiación emitida por el plasma escapa totalmente del volumen y no experimenta una absorción o dispersión significativa [7]. El espesor óptico τ de un plasma es una manera de cuantificar la absorción y se describe por:

$$d\tau = -k(\lambda)dx \quad (2.2)$$

Donde $k(\lambda)$ es el coeficiente de absorción y dx es la distancia recorrida por la radiación. Un plasma es altamente denso tiende a absorber sus propias líneas de emisión, este fenómeno es conocido como auto-absorción. El efecto de la auto-absorción genera una distorsión del perfil y la intensidad de la línea espectral, aumentando su anchura y disminuyendo su altura [8], cuando esto ocurre se dice que el plasma es ópticamente grueso a una determinada longitud de onda. En ocasiones las líneas absorbidas presentan la aparición de un mínimo central (ver figura 2.1), esto depende de la densidad atómica en la región de la pluma, al suceder esto, erróneamente se puede interpretar como si se tratase de dos líneas espectrales. Cuando el plasma es ópticamente delgado, la intensidad crece con la densidad de átomos en los cuales se dan transiciones como se muestra a continuación:

$$I_{jk} = h\nu_{jk}n_s \frac{(A_{jk}g_j)}{(Q_s(T))} \exp\left(-\frac{E_j}{KT}\right) \quad (2.3)$$

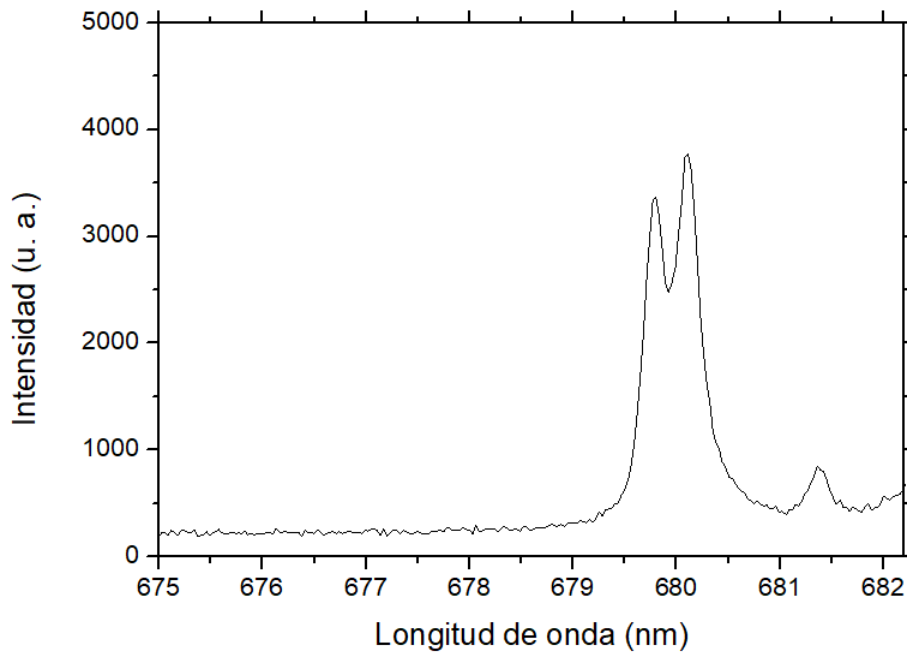


Figura 2.1. Espectro experimental de una línea auto-absorbida de N II centrada en 680.99 nm.

2.4 Mecanismos de ensanchamiento de las líneas

El perfil de línea se conoce como la forma que presenta una línea espectral, representa la variación de la densidad espectral (intensidad) con la longitud de onda. La forma de una línea otorga información de los fenómenos físicos relacionados con la misma.

2.4.1 Ensanchamiento natural

Cada estado excitado tiene un tiempo de vida intrínseco antes de decaer espontáneamente a un estado de energía menor. En el nivel fundamental o base, una transición entre dos estados no resultará en la emisión o absorción de un fotón con una única longitud de onda. En cambio, un intervalo de longitud de onda puede excitar o desexcitar una transición. El ensanchamiento natural resulta del principio de incertidumbre de Heisenberg, el cual dice que existe una incertidumbre en un estado con energía ΔE de un sistema, debido a la incertidumbre que se tiene sobre el tiempo de vida Δt , tal que:

$$\Delta E \Delta t \geq \frac{h}{4\pi} \quad (2.4)$$

Donde $h = 4.135 \times 10^{-15} \text{ eV} \cdot \text{s}$ es la constante de Planck.

2.4.2 Ensanchamiento Doppler

El ensanchamiento por efecto Doppler se debe al movimiento térmico de los átomos o iones al emitir radiación. Para una distribución de velocidad Maxwelliana, la forma de la línea espectral es Gaussiana y su contribución al ancho medio de la línea espectral es descrito por:

$$(\Delta\lambda)_{\frac{1}{2}} = 7.715 \times 10^{-5} \left(\frac{T_e}{M} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (2.5)$$

Donde T_e es la temperatura electrónica en unidades de electrón- Volts y M es la masa atómica.

2.4.3 Ensanchamiento Stark

El efecto Stark en el plasma se debe a las colisiones entre átomos y partículas cargadas (electrones e iones), lo cual causa una degeneración de los subniveles de energía de un estado cuántico, dicha degeneración produce una incertidumbre en la longitud de onda de la transición electrónica, resultando en un ensanchamiento de la línea espectral y un desplazamiento de la longitud de onda. Entre los diferentes métodos propuestos para la determinar la densidad electrónica, el ensanchamiento por efecto Stark ha sido el más usado [9]. Este método parte de la asunción de que el efecto Stark es el mecanismo que predomina en el ensanchamiento de la línea espectral en comparación a los otros mecanismos de ensanchamiento debido a colisiones entre las especies o el efecto Doppler. El ensanchamiento de la línea espectral por efecto Stark se relaciona con la densidad electrónica mediante la siguiente expresión [10]:

$$(\Delta\lambda)_{\frac{1}{2}} = 2W \left(\frac{n_e}{10^{16}} \right) + 3,5A \left(\left(\frac{n_e}{10^{16}} \right)^{\frac{1}{4}} \times \left(1 - \frac{3}{4} N_D^{-\frac{1}{2}} \right) W \left(\frac{n_e}{10^{16}} \right) \right) \quad (2.6)$$

Donde el primer término se debe al ensanchamiento por colisiones electrónicas y el segundo término a las colisiones iónicas. A y W son los parámetros de impacto iónico y electrónico respectivamente, N_D es el número de partículas en la esfera de Debye y se representa como:

$$N_D = \frac{1,72 \times 10^9 [T_e(eV)]^{\frac{3}{2}}}{[\eta_e(cm^{-3})]^{\frac{1}{2}}} \quad (2.7)$$

La contribución al ensanchamiento de la línea espectral es casi totalmente ocasionada por el impacto electrónico, por lo tanto la contribución del efecto Stark puede ser estimada por el siguiente término:

$$(\Delta\lambda)_{\frac{1}{2}} = 2W \left(\frac{n_e}{10^{16}} \right) \quad (2.8)$$

Donde n_e es la densidad electrónica en unidades de cm^{-3} y W puede ser encontrado en la referencia [11].

2.4.4 Ensanchamiento instrumental

La dispersión de la luz provocada por los componentes ópticos durante la observación de una línea espectral influirá en su ensanchamiento, introduciendo errores en la medida. Esta dispersión es provocada por la difracción en las ranuras, la refracción de las lentes y prismas, dispersión en la red de difracción, todo lo anterior hace que la línea se ensanche contribuyendo a la medida de un perfil de línea mayor al real [12]. Generalmente el fenómeno de difracción es dominante y el perfil impuesto por él puede ser descrito por:

$$I = \frac{I_0 \sin^2 \left(\frac{\phi}{2} \right)}{\left(\frac{\phi}{2} \right)^2} \quad (2.9)$$

Donde $\phi = \frac{2\pi}{\lambda} d \sin \theta$, siendo d el ancho de la ranura, θ el ángulo de dispersión y λ es la longitud de onda de la línea. Este perfil sinusoidal cuadrado es bien ajustado por un perfil Gaussiano. Para obtener el ensanchamiento de un equipo experimental, se puede utilizar un tubo de descarga de baja presión y baja temperatura, estos tubos presentan líneas espectrales muy finas y se pueden utilizar para determinar el valor de la ampliación provocado por el instrumento de medida [[5]].

2.5 Equilibrio Termodinámico Local

El equilibrio termodinámico es un concepto muy útil debido a que los sistemas que se encuentran en este estado pueden ser descritos con facilidad. Suponiendo un sistema donde su estado inicial se encuentra en equilibrio con el entorno, las condiciones de dicho entorno pueden cambiar de manera que el sistema deja de estar en equilibrio y evoluciona, tras cierto tiempo de desexcitación el sistema volverá a su condición inicial. Es aceptable asumir que entre más pequeñas sean las dimensiones del sistema menor será el tiempo de relajación del mismo por lo que se suele dividir un macrosistema en muchos sistemas

diminutos que comparten la misma composición y características. Por hipótesis, el volumen diminuto de los subsistemas tiene un tiempo de relajación muy corto en comparación al tiempo característico en el cual se producen cambios de las propiedades termodinámicas, por lo tanto podemos decir que existe equilibrio termodinámico local (ETL). Para el caso de los plasmas producidos por láser es importante asumir la condición de ETL para así poder cumplir con los tipos de distribución de energía, la función de Planck, la función de distribución de Boltzmann y la función de distribución de velocidades de Maxwell [13]. Por supuesto, para que el sistema se considere en estado de equilibrio la densidad electrónica debe ser suficientemente alta para asegurar que los procesos de colisión sean dominantes y la condición de densidad mínima posible para considerar el plasma en ETL es descrita por McWhirter en la siguiente expresión:

$$n_e = 1.4 \times 10^{14} T_e^{\frac{1}{2}} (\Delta E_{jk})^3 \text{ cm}^{-3} \quad (2.10)$$

Donde T_e es la temperatura electrónica en unidades de eV y ΔE es la diferencia de energía entre los niveles superior e inferior (eV).

2.6 Velocidad de expansión del plasma

Como hemos mencionado anteriormente la temperatura electrónica es una medida de la energía cinética que poseen las partículas, lo cual se asocia directamente con la velocidad que experimentan las mismas en la dinámica de expansión de los plasmas generados por láser. La velocidad de expansión en el plasma se describe mediante la siguiente expresión:

$$v = \left(\frac{2}{Y-1} \right) \left(\frac{YKT}{M} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (2.11)$$

Donde M es la masa de la especie y Y es definido como la razón del calor específico de la pluma [14].

Capítulo 3

Espectroscopía de emisión óptica

Las técnicas espectroscópicas son ampliamente utilizadas debido a que no interfieren con el sistema de estudio y no perturban las mediciones que se realizan sobre él. Por su parte la espectroscopía de emisión óptica (OES, por sus siglas en inglés) proporciona información de las especies que conforman el plasma. La medición de la intensidad y forma de las líneas espectrales emitidas permiten determinar los parámetros fundamentales que describen el plasma como lo son la temperatura electrónica y densidad electrónica. Asumiendo que el plasma se encuentra en equilibrio termodinámico local, la espectroscopía se puede emplear para determinar sus parámetros.

3.1 Determinación de la densidad electrónica

El ensanchamiento de las líneas espectrales emitidas por el átomo de cobre depende de la densidad de las partículas cargadas a su alrededor. La degeneración de sus niveles provoca un efecto Stark lineal que produce una ampliación mucho más pronunciada en comparación por sistemas atómicos donde el efecto Stark es cuadrático. Usualmente al momento de calcular el ensanchamiento de sus líneas espectrales, se considera que los átomos de cobre se encuentran cuasi-estáticos, esto quiere decir que se desprecia la contribución del efecto Doppler sobre el ensanchamiento de sus líneas. Una descripción más completa de los cálculos teóricos y estudios experimentales se puede encontrar en el texto de H. Griem [15]. En el átomo de cobre, la línea de 510.55 nm es una de las líneas más intensas, esto la hace una candidata apropiada para determinar el ensanchamiento Stark.

3.2 Determinación de la temperatura del plasma

La temperatura electrónica de un plasma se puede determinar a través de la distribución de Boltzmann, siguiendo el método descrito por H. Griem [16]. La estimación de la temperatura electrónica usando esta técnica espectroscópica requiere que el plasma se encuentre en equilibrio termodinámico local (ETL). Cuando los procesos colisionales predominan sobre los procesos radioactivos de decaimiento y recombinación iónica y electrónica en el plasma, se cumple con la condición de ETL. La intensidad de la línea espectral emitida I_{jk} es una medida de la población del correspondiente nivel de energía de cierta especie en el plasma. Cuando el plasma está ETL, la intensidad de la línea, I_{jk} , se puede expresar mediante la expresión 3.1, la cual es conocida como distribución de Boltzmann:

$$I_{jk} = F n_s \frac{(A_{jk} g_j)}{Q_s(T)} \exp\left(-\frac{E_j}{KT}\right) \quad (3.1)$$

Donde A_{jk} y g_i son la probabilidad de transición y la cantidad de estados para el nivel de energía superior, respectivamente. E_j es la energía del nivel excitado j , K es la constante de Boltzman, T es la temperatura del plasma, n_s es la densidad total de átomos o iones, F es un factor experimental [5], y $Q_s(T)$ es la función de partición de la especie atómica en cuestión. Si los niveles de energía superior de dos líneas de emisión poseen una diferencia de energía considerable, es posible emplear la ecuación (3.1) para estimar la temperatura media de los electrones en el plasma.

3.2.1 Ajuste de Boltzmann

Aplicando logaritmo natural en la ecuación (3.1) y organizando los términos, podemos decir que:

$$\ln\left(\frac{I_{jk}}{A_{jk} g_j}\right) = -\frac{E_j}{KT} + \ln\left(\frac{F n_s}{Q_s(T)}\right) \quad (3.2)$$

Donde se reescribe la ecuación anterior mediante la siguiente sustitución:

$$y = \ln\left(\frac{I_{jk}}{A_{jk}g_j}\right), \quad x = E_j, \quad m = \frac{1}{KT}, \quad b_s = \ln\left(\frac{Fn_s}{Q_s(T)}\right) \quad (3.3)$$

Explícitamente se identifica la existencia de una relación lineal entre las variables x e y:

$$y = -mx + b \quad (3.4)$$

Con esta ecuación podemos realizar una regresión lineal de la representación gráfica de los puntos (x,y) para encontrar el valor de la temperatura del plasma. La pendiente m de la recta, en este ajuste, proporciona la temperatura de los electrones en el plasma. De acuerdo con el modelo que se ha planteado, esta temperatura es la misma para todas las especies en el plasma. Es importante resaltar que para obtener una medición acertada de la temperatura electrónica a través de la emisión óptica se deben cumplir ciertas condiciones:

- Las transiciones implicadas en los cálculos deben cumplir el criterio de McWhirter [17].
- Las líneas espectrales involucradas en los cálculos deben presentar la mayor diferencia de energía posible para los estados excitados.
- El plasma debe ser ópticamente delgado.
- El ajuste debe realizarse con líneas espectrales pertenecientes a la misma especie.

Capítulo 4

Sistema experimental

En este capítulo se describe el diseño experimental para la creación y estudio de dos plasmas de cobre en atmósfera de aire a presión y temperatura ambiente, el primero producido por láser pulsado Nd:YAG en su longitud de onda fundamental de 1064 nm y el segundo producido con su segundo armónico, 532 nm.

4.1 Diseño experimental

El diseño experimental se muestra en la figura 4.1. Para la generación del plasma de cobre en presencia de aire atmosférico y temperatura ambiente se empleó como fuente de excitación un láser Nd:YAG (Spectra Physics serie Quanta-Ray INDI 30) en su longitud de onda fundamental de 1064 nm con un ancho de pulso de 9 ns, energía de 200 mJ a una tasa de repetición de 10 Hz y en su segundo armónico de 532 nm con ancho de pulso de 9 ns, energía de 100 mJ y tasa de repetición de 20 Hz. Se empleó una lente de vidrio de 5 mm de distancia focal para enfocar la radiación emitida por el plasma hacia la apertura de un cable de fibra óptica, la radiación del plasma se lleva a un espectrómetro Czerny-Turner de 0.55 m (TRIAX 550, Jobin Yvon Horiba); para dispersar el espectro de emisión se emplea una rejilla de difracción de 1200 ranuras/mm (resolución 0.03 nm). El espectrómetro se encuentra acoplado a un CCD (Charge-Coupled Device) con un arreglo de 532 x 532 píxeles (CCD- 3000, Jobin Yvon Horiba). Por último las imágenes de la pluma se capturan mediante una cámara CCD (resolución 1024x768 píxeles, tamaño de pixel 4.65 μm x 74.65 μm). La lente encargada de enfocar la luz del plasma en la fibra óptica, permite realizar desplazamientos en (z), por medio de este mecanismo se obtuvo los espectros a diferentes alturas desde la superficie del blanco, el cobre neutro, CuI, fue empleado para la estimación

de la temperatura del plasma. Los principales parámetros del láser y del espectrómetro se resumen en la tabla 4.1.

Tabla 4.1. Resumen de los parámetros del láser y del espectrómetro.

Láser	λ	Energía	Duración del pulso	Tasa de repetición
Nd:YAG	1064 nm	200 mJ	9 ns	10 Hz
	532 nm	100 mJ		20 Hz
Espectrómetro	Resolución	Ranura de entrada	Apertura	Distancia focal
Triax	0,03 nm	10-50 μm	f/6.4	0,55 m

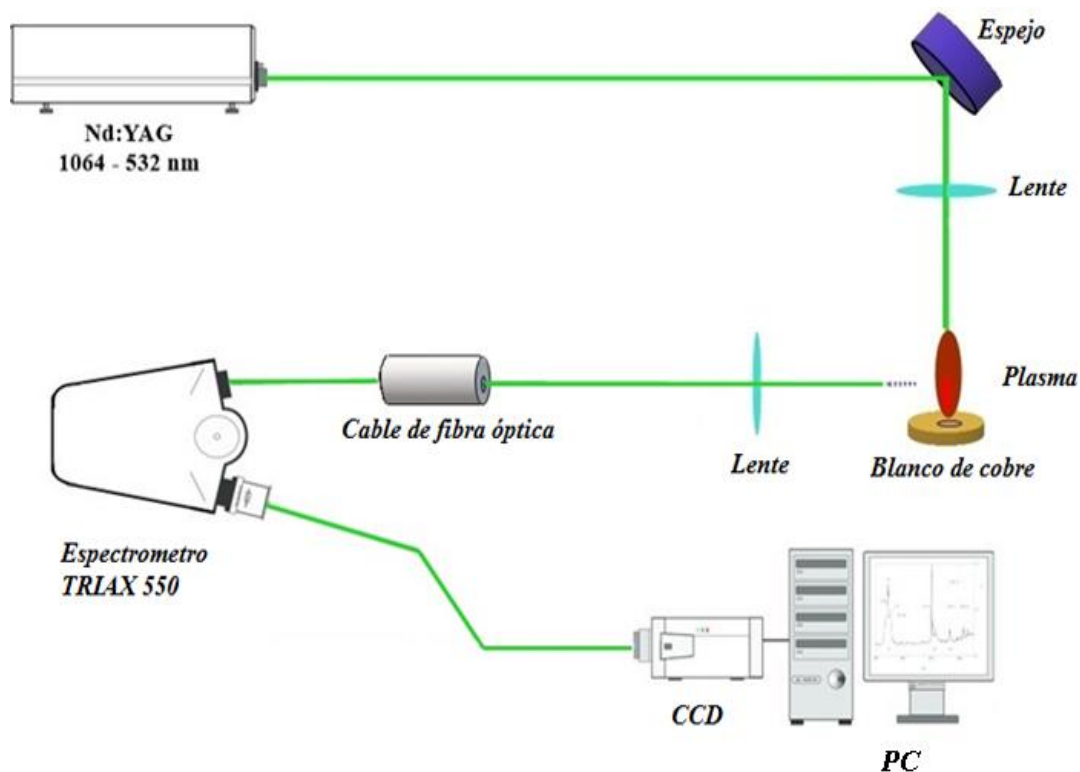


Figura 4.1. Esquema del sistema experimental de la técnica OES.

4.1.1 Láser Nd:YAG

El láser puede generar una luz de alta intensidad, la cual tiene las siguientes características:

- Monocromática: Longitud de onda definida.
- Colimada: Paralela y convergente.
- Coherente: Viaja en la misma dirección.

Tabla 4.2. Parámetros físicos y ópticos del láser Nd:YAG.

Fórmula química	Nd:Y ₃ Al ₅ O ₁₂
Nd(% peso)	0,725
Nd(átomos/Cm ³)	1,38 x10 ²⁰
Punto de fusión	1970 °C
Densidad	4,53 x10 ³ Kg/m ³
Duración de fluorescencia	230 μs
índice de refracción	1,82 (a 1 μm)

Para la creación de esta radiación, el láser consta de diferentes dispositivos, de los cuales, cada uno cumple una función fundamental (figura 4.3). El medio activo es el Neodimio tres veces ionizados Nd III, que irradia en la longitud de onda del infrarrojo cercano (las propiedades físicas del Neodimio-dopado Yttrium Aluminium Garnet (Nd:YAG) son descritos en la tabla 4.2), el resonador es el elemento que genera la radiación láser, en donde se encuentra inmerso el medio activo, las lámparas de excitación y la cavidad óptica. Esta última consta de dos espejos; un primer espejo semitransparente para permitir la salida del haz de radiación y el segundo es completamente reflectante el cual se ubica en la parte posterior.

El Nd:YAG es un sistema de cuatro niveles de energía. En este caso, la transición entre niveles de energía se efectúa desde el nivel de energía fundamental (E_0) a una banda de absorción más amplia (E_3), posteriormente las partículas excitadas decaen rápidamente a una banda (E_2). La radiación láser se obtiene en la transición al nivel de energía (E_1)

emitiendo un fotón con longitud de onda de 1064 nm. Finalmente, las partículas experimentan una transición rápida no radiativa hacia (E_0) (ver figura 4.3).

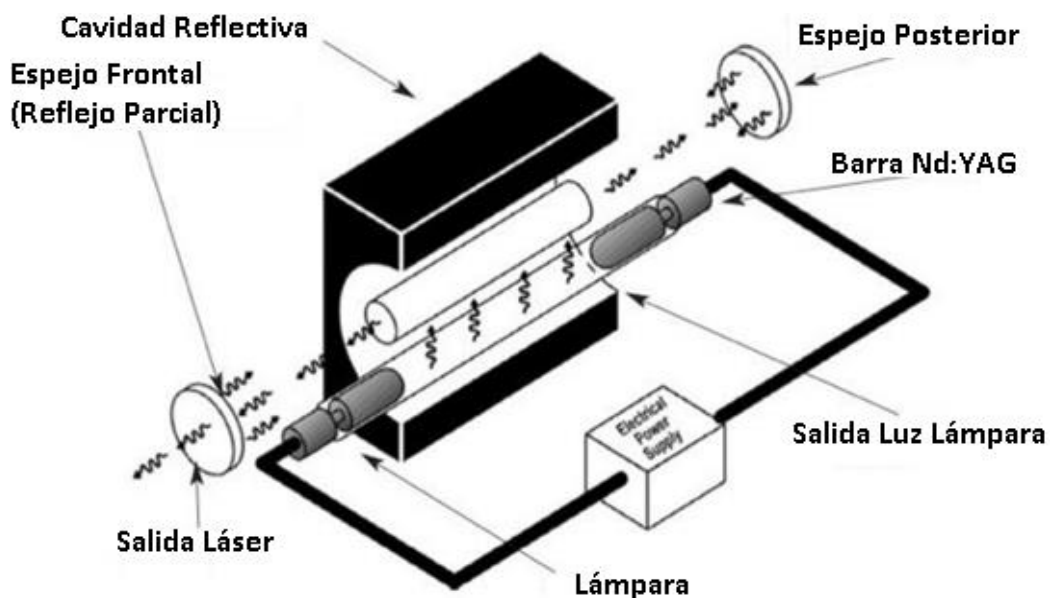


Figura 4.2. Esquema del láser Nd:YAG.

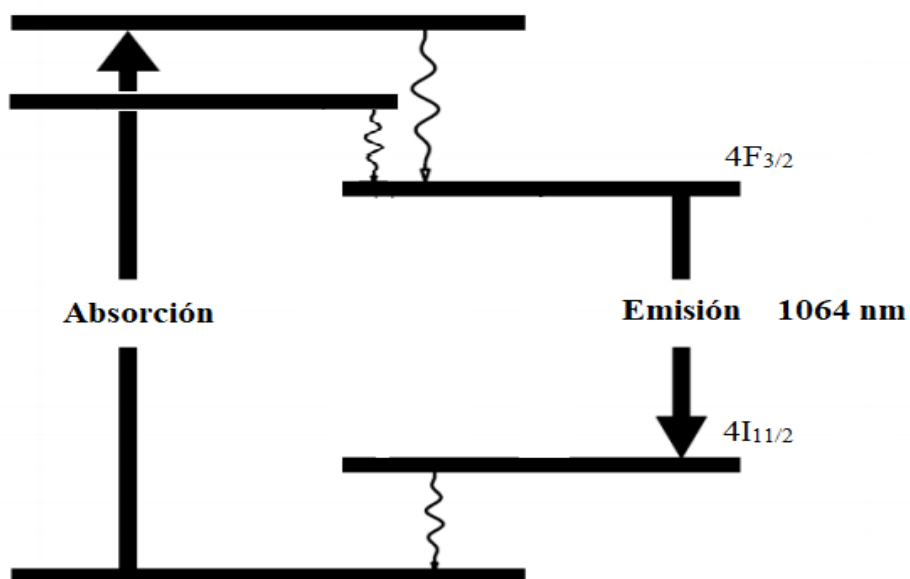


Figura 4.3. Emisión de un fotón con longitud de onda de 1064 nm.

El resonador es el dispositivo encargado de producir la radiación y emitir cada vez que la lámpara de excitación dispare, sin embargo, la duración del pulso se alargará aproximadamente el mismo tiempo de duración del disparo de la lámpara y por lo tanto su pico de potencia será bajo. Cuando se añade un interruptor Q (Q-switch), el resonador acorta el pulso y el pico de potencia de salida aumenta drásticamente. Durante la operación del Q-switch, la lámpara excita los iones de Nd por 200 μ s aproximadamente, generando una gran inversión de población. En el punto de máxima inversión de población, un pulso rápido de alto voltaje aplicado a la celda del Pockel, cambia el Q-switch de pérdida alta a baja; resultando un pulso menor a 10 ns y un pico de potencia de decenas de megavatios.

4.1.2 Espectrómetro Czerny-Turner

En los monocromadores que se emplean en esta configuración óptica la radiación que ingresa por la ranura de entrada es colimada por un espejo (ver figura 4.5) y luego incide sobre una red de difracción, esta resuelve la radiación incidente en las diferentes longitudes de onda que la componen. La luz difractada incide sobre otro espejo que la enfoca en la ranura de salida del monocromador. Los espectrómetros modernos tienen la posibilidad de portar varias redes de difracción de diferentes características, de esta manera se le proporciona una mayor versatilidad, debido a que con tan solo una red de un gran número de líneas por milímetros puede presentar una buena resolución espectral pero con un rango limitado del espectro. En la realización de experimentos OES, la aplicación específica determinará qué tipo de red resulta más adecuada.

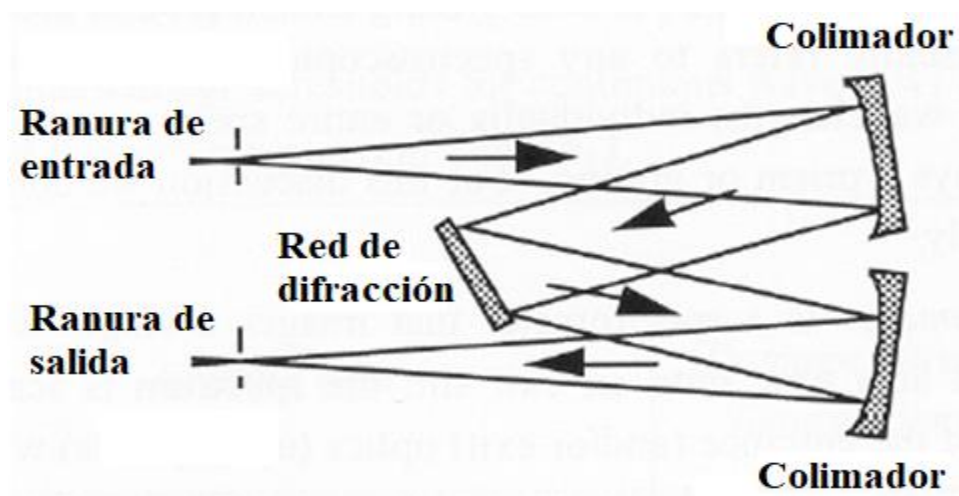


Figura 4.4. Esquema óptico de un espectrómetro Czerny-Turner.

Capítulo 5

Resultados y discusión

5.1 Espectros de emisión

En este capítulo se presentan los espectros característicos de un microplasma de cobre en presencia de aire atmosférico a presión y temperatura ambiente obtenidos por medio de la técnica espectroscopía de emisión óptica. Se identificaron especies químicas tales como átomos neutros e iones. La identificación de las líneas espectrales se realizó mediante la comparación de la información suministrada por la base de datos del National Institute of Standards and Technology (NIST) [18].

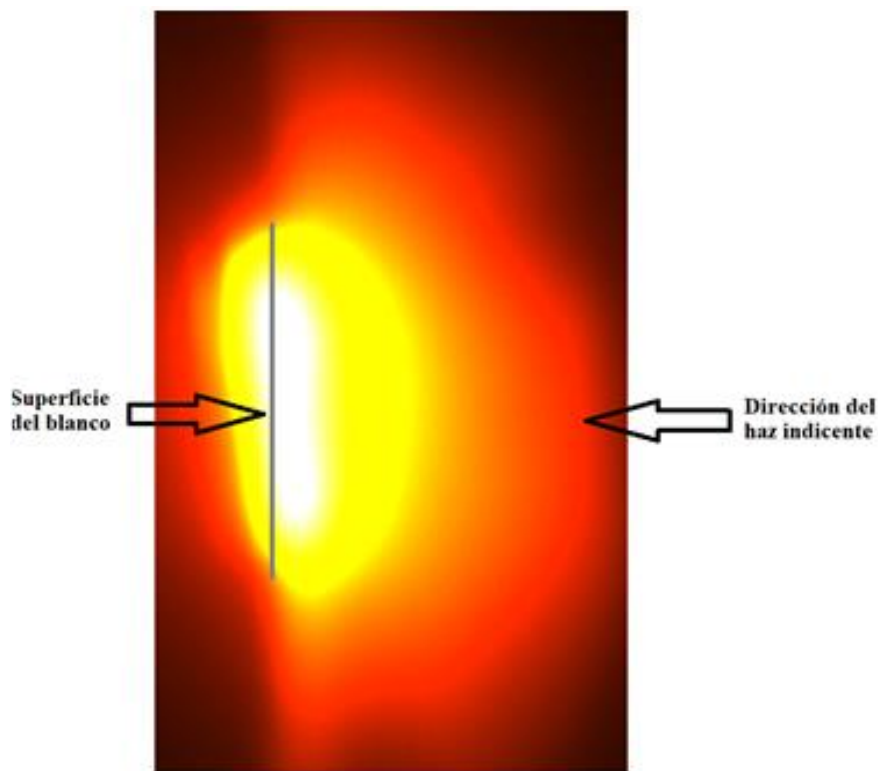


Figura 5.1. Imagen del microplasma de Cobre.

La figura 5.1 muestra la imagen CCD de la pluma de cobre producida por el láser de longitud de onda de 532 nm. En la imagen se observa que en el microplasma existen dos regiones con diferentes intensidades. La región ubicada en el volumen focal cerca de la superficie del blanco tiene una mayor intensidad, esto indica la alta temperatura que presenta el núcleo de la pluma que a su vez se encuentra rodeado de un plasma en enfriamiento. La pluma alcanzó una altura máxima de 4 mm y 5 mm para el láser de 532 nm y 1064 nm, respectivamente. El frente de onda presenta una geometría esférica, este comportamiento se atribuye a la velocidad que presentan las partículas en la dinámica de expansión del microplasma, donde las especies con mayor velocidad tenderán a propagarse en dirección normal a la superficie del blanco. Sin embargo, no se logra observar un borde bien definido para el frente de onda debido a la alta intensidad causada por el confinamiento. La región anterior a la superficie del blanco se encuentra iluminada posiblemente se debe al reflejo de la radiación emitida por la pluma.

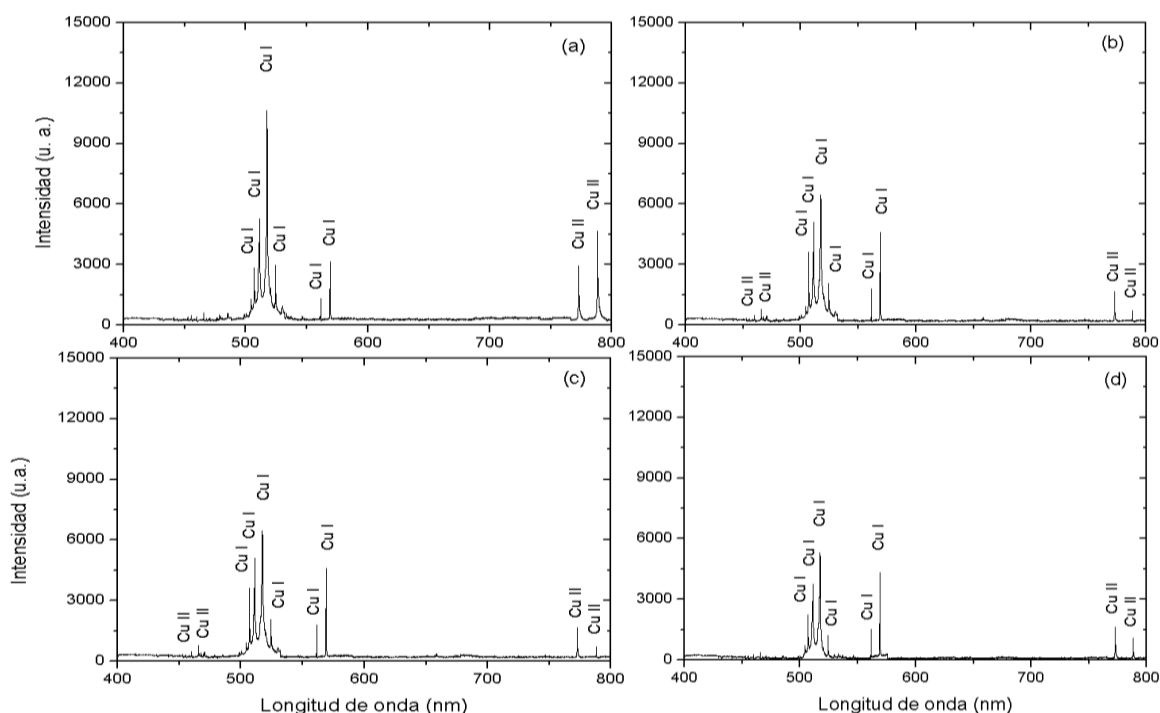


Figura 5.2. Espectro de emisión del cobre en el rango de 400-800 nm a diferentes distancia desde la superficie del blanco a) 1 mm, b) 2 mm, c) 3 mm y d) 4 mm.

En la figura 5.2 se muestran los espectros de emisión del cobre producido con el láser de 1064 nm, dichos espectros se obtuvieron en el rango de 400-800 nm para diferentes distancias a lo largo del eje normal a la superficie del blanco, con un tiempo de integración de 100 ms y un ancho de ranura de 80 μm . Se identificaron líneas espectrales correspondientes a Cobre neutro (CuI) y Cobre ionizado una vez (CuII), siendo las líneas espectrales de CuI más intensas y dominantes en comparación a las de CuII, esto es debido al potencial de ionización de CuI 7.7264 eV y CuII 20.2921 eV. No se identificaron líneas de cobre dos veces ionizado (CuIII), probablemente, se debe a que la energía del láser no es absorbida suficientemente para su excitación. Se observa un aumento de la radiación de fondo en el rango de 500-530 nm, esto se debe probablemente a la absorción de fotones por parte de las especies del cobre, dichos fotones son generados por la relajación de átomos e iones excitados pertenecientes al N y O (elementos presentes en mayor proporción en el aire). No se observa líneas de emisión molecular pertenecientes al O y N, lo cual sugiere que sus moléculas son disociadas al interactuar con la energía del pulso láser y estas emiten antes del proceso de recombinación.

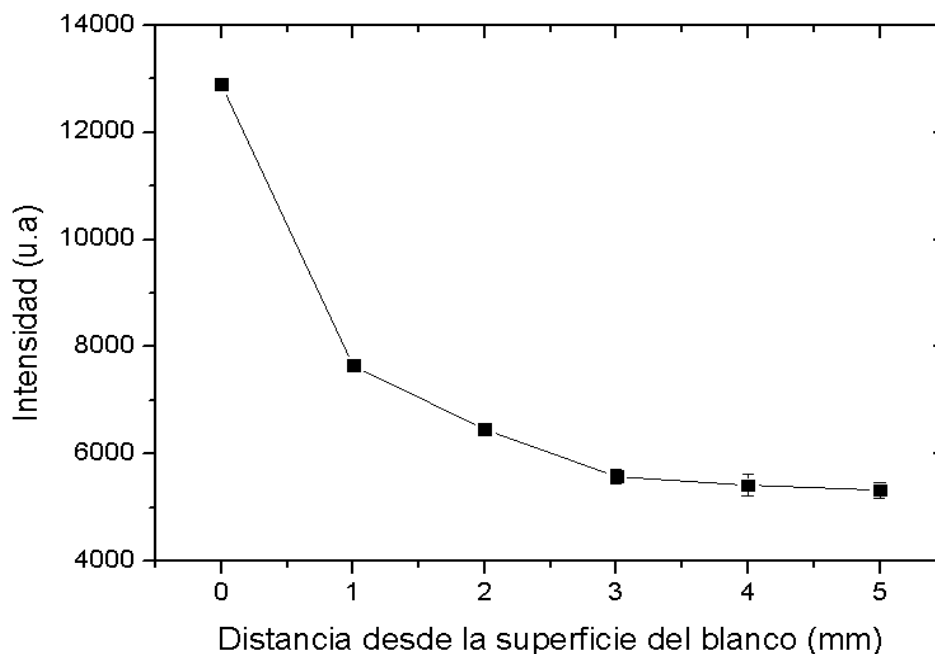


Figura 5.3. Intensidad de la línea de 521.82 nm a diferentes desde la superficie del blanco.

Las líneas espectrales más intensas corresponden a las transiciones de 510.55 nm ($4p^2 \text{ } P_{\frac{3}{2}} - 4s^2 \text{ } D_{\frac{5}{2}}$), 515.32 nm ($4d^2 \text{ } D_{\frac{3}{2}} - 4p^2 \text{ } P_{\frac{1}{2}}$) y 521.82 nm ($4d^2 \text{ } D_{\frac{5}{2}} - 4p^2 \text{ } P_{\frac{3}{2}}$) pertenecientes a CuI. En la figura 5.3 se observa la intensidad de la línea espectral 521.82 nm respecto a la distancia desde la superficie del blanco. Se empleó esta línea espectral debido a su alta intensidad y por no presentar auto-absorción. Como se observa en la Figura 5.3, a medida que aumenta la distancia desde la superficie del blanco la intensidad de la línea espectral disminuye exponencialmente. Esto se debe principalmente, a que la tasa de recombinación de las especies del plasma aumenta con la distancia a la superficie del blanco y por lo tanto en la plasma se va enfriando.

5.2 Estimación de la densidad electrónica

Los principales mecanismos que contribuyen al ancho a media altura (FWHM, por sus siglas en inglés) de una línea espectral son: el ensanchamiento por efecto Stark, el ensanchamiento instrumental, ensanchamiento natural y el ensanchamiento por efecto Doppler (ver capítulo 2). La componente de la velocidad de las especies del plasma, paralela a la línea de visión es pequeña, por lo que se considera que la contribución del efecto Doppler al ancho de línea es despreciable. Por lo tanto solo se considera la contribución al ancho de las líneas el efecto Stark y la función instrumental. El perfil de la curva de estos efectos es Lorentziano y Gaussiano respectivamente. Para medir la función instrumental usamos una lámpara de Mercurio (Hg) obteniendo un perfil Gaussiano para cada línea. La contribución por el efecto Stark se calculó mediante la relación 5.1

$$\Delta\lambda_{Stark} = \Delta\lambda_{Obs} - \Delta\lambda_{inst} \quad (5.1)$$

Donde $\Delta\lambda_{inst}$ y $\Delta\lambda_{Obs}$ son los ensanchamientos instrumental y observado respectivamente.

Para estimar la densidad electrónica se empleó el ancho de la línea de 510.55 nm (ver figura 5.4), debido a la degeneración que presentan los niveles de energía involucrados en la transición electrónica, lo cual se refleja en un ensanchamiento mayor en relación a la resolución de nuestro espectrómetro proporcionando un valor muy preciso del ancho a

media altura. Debido a que los iones son mucho más masivos que los electrones, estos últimos son más móviles, por lo que la contribución Stark al ancho de las líneas es principalmente debido a impacto electrónico. La contribución al ensanchamiento de la línea espectral debido a la función instrumental es $\Delta\lambda_{inst} = 0.07$ nm y el parámetro de impacto electrónico para la línea de 510.55 nm es $W = 0.43$ nm.

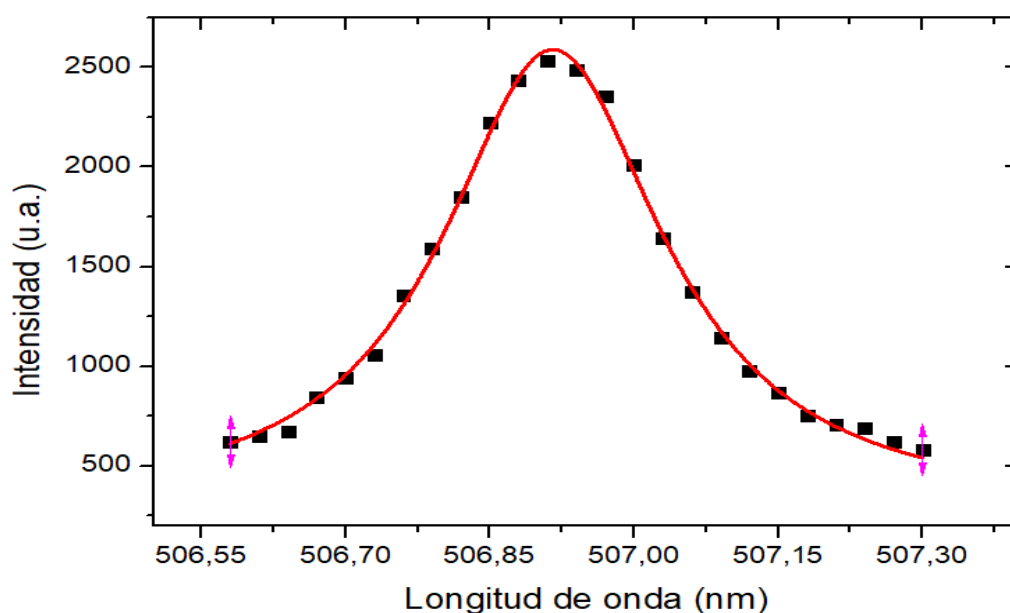


Figura 5.4. Los puntos muestran el perfil de la línea de Cu de 510.55 nm y la línea continua muestra su ajuste Lorentziano.

En la Figura 5.5 (a. y b.) se observa el perfil espacial de la densidad electrónica del plasma generado con el láser de 1064 nm y 532 nm. Para ambas longitudes de onda el plasma presenta una variación de su densidad a medida que aumenta la distancia desde la superficie del blanco. El mayor valor alcanzado por la densidad electrónica de 2.6×10^{16} cm⁻³, se encontró sobre la superficie del blanco, seguido por una disminución pronunciada a una distancia de 1 mm. Este comportamiento puede explicarse por la existencia de una zona de congelación electrónica donde la energía del haz láser incidente es altamente absorbida por el plasma recién formado; también puede atribuirse a la existencia de una región de ionización cerca del blanco. El valor máximo alcanzado por la densidad electrónica, el cual se obtuvo para la longitud de onda de 532 nm.

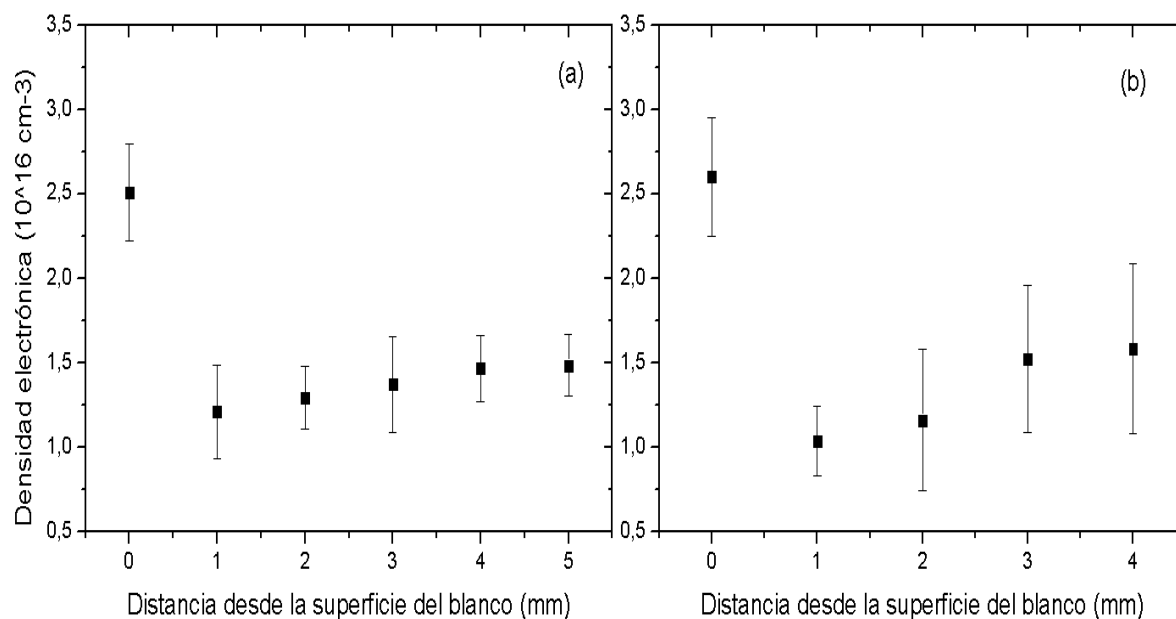


Figura 5.5. Perfil espacial de la densidad electrónica en dirección normal a la superficie del blanco para el láser de a) 1064 nm y b) 532 nm.

En la figura 5.6 se muestra el ancho de la línea espectral de 515.32 nm, determinado por un ajuste numérico de un perfil Lorentziano. Los perfiles medidos muestran alguna dependencia con el aumento de la distancia desde la superficie del blanco, aproximadamente 20-30% del máximo valor del ancho a media altura de la línea. Dado que la presión ambiental es lo suficientemente alta, se espera colisiones entre electrones y partículas neutras que resultan en el aumento del ancho de la línea espectral por el efecto Stark y en la desaceleración de electrones secundarios generados en la ionización del gas ambiental. De esta manera se entiende el incremento en la densidad electrónica después de alcanzar su valor mínimo cerca de la superficie del blanco.

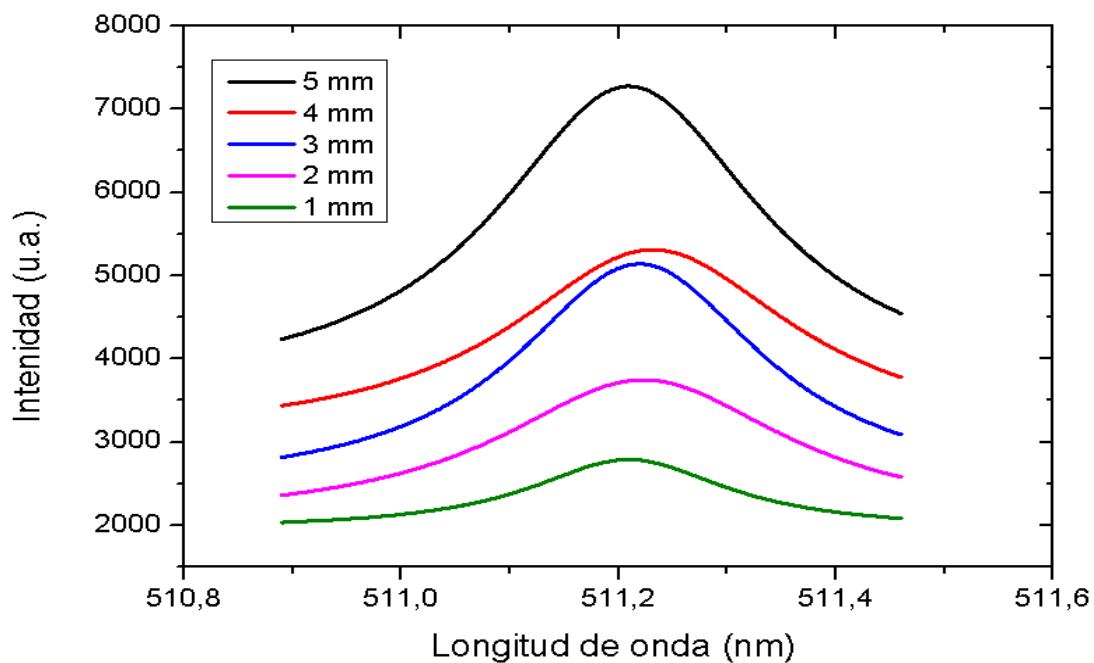


Figura 5.6. Perfil de la línea de 515.32 nm CuI a diferentes distancias desde la superficie del blanco.

5.3 Estimación de la temperatura electrónica

Tabla 5.3. Parámetros de las líneas espectrales consideradas en el análisis.

Especie	Longitud de onda (nm)	$g_i * A_{ij} (x10^8 s^{-1})$	$E_i (eV)$
Cu I	510.554	0.08	3.816
Cu I	515.323	2.4	6.191
Cu I	521.82	4.5	6.192
Cu I	529.25	2.76	7.737
Cu I	570.02	0.009	3.816
Cu I	578.21	0.033	3.785

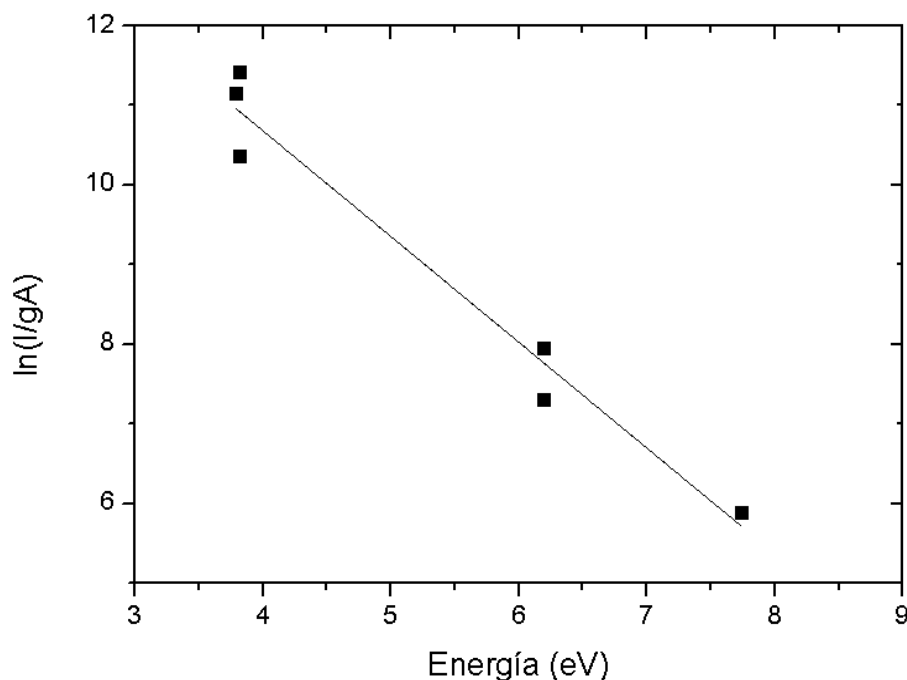


Figura 5.6. Gráfico de Boltzmann del cobre para los espectros obtenidos con la longitud de onda de 1064 nm.

Una buena línea espectral que va a ser empleada en el análisis debe estar claramente separada de otras líneas atómicas adyacentes y poseer probabilidad de transferencia y energía del nivel superior catalogados en la literatura. Algunas líneas pertenecientes a la especie atómica del cobre fueron elegidas durante el análisis de los espectros (ver tabla 1).

Para calcular la temperatura electrónica y estudiar su comportamiento espacial en el plasma, hacemos uso del método de Boltzmann descrito anteriormente. En la figura 5.6 se muestra el gráfico de Boltzmann para la estimación de la temperatura electrónica del microplasma de Cu producido por el láser de 1064 nm a una distancia de 1 mm desde la superficie del blanco. Las intensidades fueron observadas para que sean consistentes con la razón de sus pesos estadísticos, indicando que el plasma es ópticamente delgado. En este método se asume que el microplasma se encuentra en equilibrio termodinámico local (ETL), para corroborarlo se debe asegurar que las desexcitaciones son producidas por las colisiones electrónicas y no a procesos radiactivos, para ello debe existir una densidad

electrónica mínima que está descrita por el criterio de McWhirter (2.10). En nuestro caso la densidad electrónica mínima se presenta a continuación:

$$Ne \geq 1.87 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$$

Para determinar la densidad electrónica establecida por el criterio de McWhirter se implementó la diferencia de energía entre los niveles de transición para la línea de 510.55 nm ($\Delta E=2.43$ eV) y un valor de temperatura electrónica de $T_e=0.87$ eV.

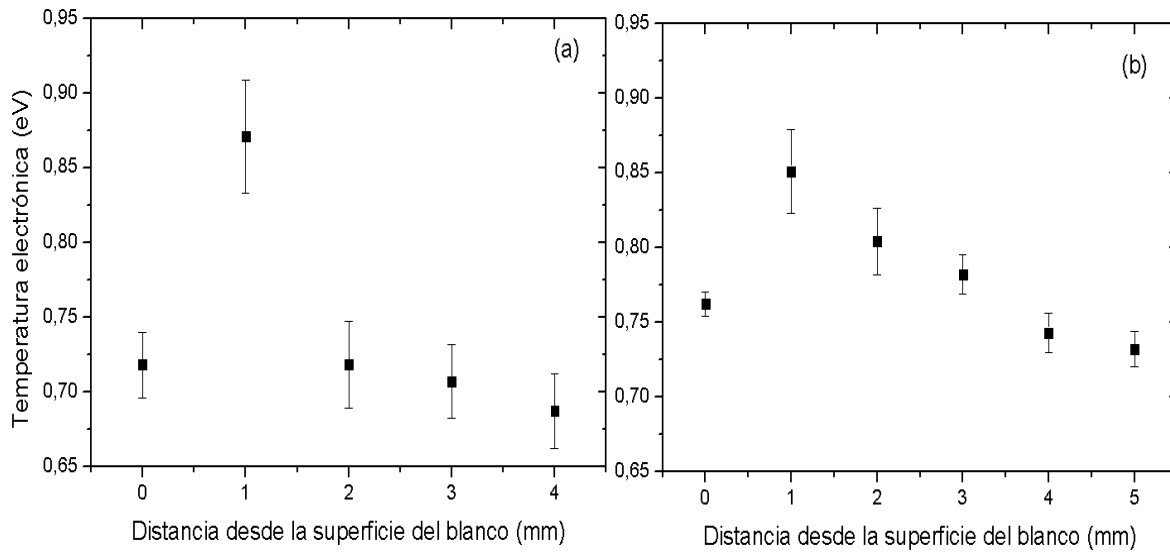


Figura 5.7. Perfil espacial de la temperatura electrónica en la dirección normal a la superficie del blanco para el láser de a) 532 nm y b) 1064 nm.

En la Figura 5.7 (a. y b.) se muestra el perfil espacial de la temperatura electrónica del plasma de cobre producido con el láser de 532 nm y 1064 nm. Se observa que la temperatura alcanza su máximo valor a una distancia de 1 mm desde la superficie del blanco y más allá de este punto disminuye notablemente. El resultado obtenido concuerda con lo reportado por Abdellatif y Imamm [19]. Este comportamiento de la temperatura electrónica a lo largo del eje de expansión de la pluma puede atribuirse a los procesos de expansión y enfriamiento del plasma. La absorción de energía del pulso láser por parte de los electrones se da a través de la radiación de frenado inverso, lo cual causa una pronunciada elevación de la temperatura electrónica en el rango de 0-1 mm. La

disminución del valor de la temperatura electrónica a partir de este punto, puede atribuirse al hecho de que la energía térmica se convierte en energía cinética, cuando el microplasma alcanza velocidades de expansión máximas, genera que la temperatura descienda rápidamente a medida que el plasma se expande y disipa su energía con el gas circundante.

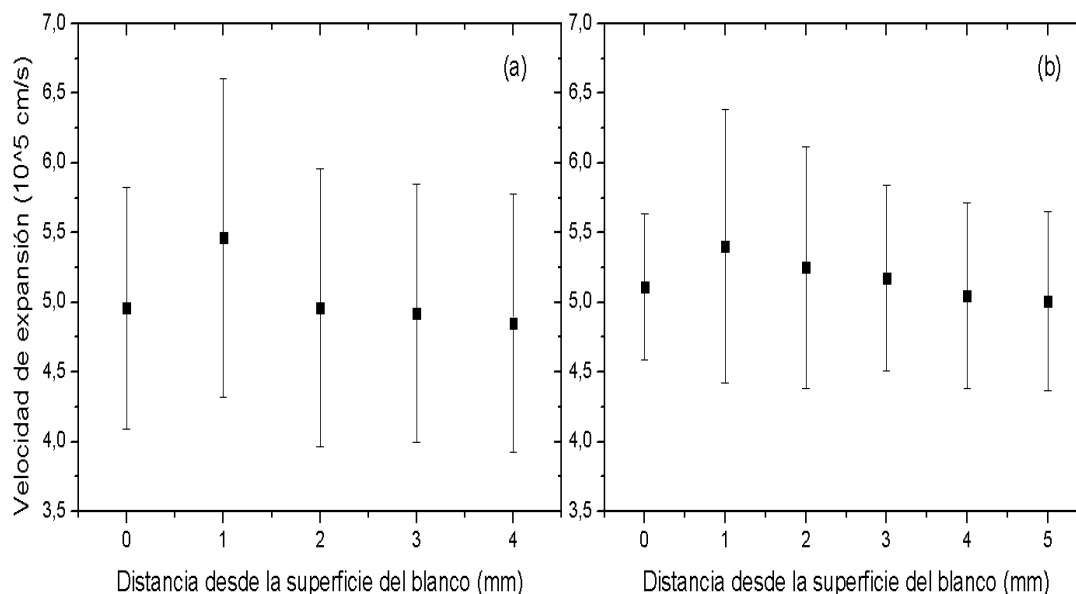


Figura 5.8. Perfil espacial de la velocidad de expansión del microplasma a diferentes distancias desde la superficie del blanco a) 1064 nm y b) 532 nm.

Retomando el criterio de ETL, la velocidad de expansión de las especies en el plasma fue estimada a través de la expresión (2.11). En la figura 5.8 (a. y b.) se muestra el perfil espacial de la velocidad de expansión de las especies en el plasma producido por el láser de 532 nm y 1064 nm. Para ambas longitudes de onda el comportamiento de la velocidad de las especies a lo largo de la pluma es similar, las partículas salen despedidas desde el blanco y debido a la absorción de energía del haz del láser, las especies en expansión se aceleran alcanzando una velocidad máxima de 5.463×10^5 cm/s a 1 mm desde la superficie del blanco. A partir de 2 mm la velocidad disminuye linealmente hasta un valor de 4.852×10^5 cm/s. Este comportamiento es debido a la energía que le transfiere las partículas del plasma al gas circundantes a través de las desexcitaciones colisionales, las cuales son causadas por el confinamiento.

Capítulo 6

Conclusiones

En este trabajo se estudió la dinámica de expansión de la pluma de cobre a través del perfil espacial de los principales parámetros del plasma, temperatura, densidad electrónica y velocidad de expansión iónica, mediante la técnica espectroscopía de emisión óptica. La pluma de cobre alcanzó una altura de 4 mm y 5 mm para el láser de longitud de onda de 532 nm y 1064 nm respectivamente. El plasma generado no presenta espectros de emisión molecular, esto se debe a que la energía del láser permite disociar las especies moleculares en el aire, generando iones y átomos excitados. La línea espectral de 521.82 nm muestra una disminución exponencial de su intensidad a medida que aumenta la distancia sobre la superficie del blanco, esto se debe principalmente a la disminución tanto de la temperatura como de la densidad electrónica del plasma. La densidad electrónica alcanza su máximo valor $2.6 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ sobre la superficie del blanco, luego presenta una disminución aproximada del 50-60% a una distancia de 1 mm. Este comportamiento puede atribuirse a la presencia de una zona de congelamiento electrónico donde la energía del haz incidente es altamente absorbida por el plasma recién formado. La temperatura electrónica alcanza su máximo valor de $T_e = 0.87 \text{ eV}$ a 1 mm de distancia desde la superficie del blanco debido a la alta ionización que presenta dicha región. La distribución espacial de la velocidad de expansión del plasma presenta un comportamiento similar para cada longitud de onda. Se alcanzó mayores valores de densidad electrónica como de temperatura electrónica (alrededor de 10%) con el láser de 532 nm.

Bibliografía

- [1] A. Quentmier, A. Sadorra y K. Niemax, «Characteristics of Cu plasma produced by a laser interaction with a solid target,» *Plasma sources and technology*, vol. 12, nº 2, 1990.
- [2] Z. Andreic, V. Henc-Bartolic y H. Kunze, «Alluminium plasma produced by a nitrogen laser,» *Physica Scripta*, 1993.
- [3] E. Heidecker, J. Schafer, J. Uhlenbush y W. Wiol, «Time resolved study of laser induced surface plasma by mean of beam deflection technique,» *Applied physics*, 1988.
- [4] A. Miziolek, V. Palleschi y I. Schechter, *Laser induced breakdown spectroscopy*, Cambridge university press, 2006.
- [5] J. Uzuriaga, «Um novo procedimento para a análise quantitativa de amostras líquidas usando espectroscopia de plasma induzido por laser,» *MSc thesis, Instituto de física da universidade federal fluminense*, 2016.
- [6] H. El-Rabii, S. Victorov y A. Yalin, «Properties of an air plasma generated by ultraviolet nanoseconds laser pulses,» *Applied physics*, vol. 42, 2009.
- [7] A. Fridman y L. Kennedy, «Plasma physics and engineering,» *Taylor and Francis Routledge*, 2004.
- [8] D. A. Cremers y L. Radziemski, *Handbook of laser-induced breakdown spectroscopy*, Tucson, Arizona: Wiley, 2013.
- [9] P. Pacheco, «Implementación de la técnica de espectroscopía de plasma producido por laser, para estudio espectral de plasma en Aire, Argón y mezcla de Aire-Argón,» *MSc thesis, Universidad del atlántico*, 2008.
- [10] T. Takahashi, B. Throton, T. Sato, K. Ohki y T. Sakka, «Quantitative chemical analysis of submerged solids using calibration-free laser-induced breakdown spectroscopy,» *Deep research part I*, vol. 95, p. 20, 2015.
- [11] N. Konjevic y W. Wiese, «Experimental stark widths and shifts for spectral lines of neutral and ionized atoms,» *Institute of physics*, p. 1337, 1990.
- [12] H. Kunze, *Introduction to plasma spectroscopy*, Springer, 2009.
- [13] S. Agudelo, *Determinación de la concentración elemental del plasma de aire atmosférico producido por la tecnica LIBS*, 2017.
- [14] M. A. Hafez, M. A. Khedr, F. Elaksher y Y. Gamal, «Characteristics of Cu plasma produced by a laser interaction with a solid target,» *Plasma sources science and technology*, 2003.

- [15] H. R. Griem, Plasma spectroscopy, New York: McGraw-Hill Company, 1964.
- [16] H. Griem, Principles of plasma spectroscopy, Cambridge university press, 1997.
- [17] G. Cristoforetti, S. Legnaioli, V. Palleschi, A. Salvetti y E. Tognoni, «Influence of ambient gas pressure on laser induced breakdown spectroscopy technique in the parallel double-pulse configuration,» *Spectrochimica acta part b: Atomic spectroscopy*, pp. 1907-1917, 2004.
- [18] «National institute of standars and technology,» [En línea]. Available: https://physics.nist.gov/PhysRefData/ASD/lines_form.html.
- [19] G. Abdellatif y H. Imam, «wavelengths, A study of the laser plasma parameters at different laser,» *Spectrochimica acta part b*, 2002.
- [20] A. Gojani, «Experimental study of laser-induced brass and copper plasma for spectroscopic applications,» *International scholarly research network*, 2012.
- [21] «National institute of standars and technology,» [En línea]. Available: https://physics.nist.gov/PhysRefData/ASD/levels_form.html.
- [22] J. Chamorro, «Diagnóstico de la evolución de un plasma de cobre producido por láser pulsado, usando la técnica espectroscopía de emisión óptica,» *BSc thesis, Facultad de ingenierías*, 2013.
- [23] F. Chen, Introduction to plasma physics and controlled fusion, New york, London: Springer, 1984.
- [24] A. Hussein, P. Diwakar, S. Harilal y A. Hassanein, «The role of laser wavelength on plasma generation and expansion of ablation plumes in air,» *Applied physics*, 2013.
- [25] C. Aragón y J. Aguilera, «Characterization of laser induced plasmas by optical emission spectroscopy: A review of experiments and methods,» *Spectrochimica acta part b*, 2008.
- [26] K. Kagawa, K. Kawai, M. Tani y T. Kobayashi, *Applied spectroscopy*, 1994.
- [27] L. Franco, J. Pérez y H. Riascos, «Estudio espectroscópico de plasmas del Aire, Cobre y Aluminio,» *Revista colombiana de física*, 2007.
- [28] M. Hanif, M. Salik y M. Baig, «Quantitative studies of copper plasma using laser induced breakdown spectroscopy,» *Optics and laser in engineering*, 2011.
- [29] M. Sabsabi, R.Heon y L.St.Onge, «Critical evaluation of gated CCD detector for laser induced breakdown spectroscopyanalysis,» *Spectrochimica*, pp. 1211-1216, 2005.
- [30] V.K.Unnikrishnan, K. Alti, V. Kartha, C. Santhosh, G. Gupta y B. Suri, «Measurements of plasma temperature and electron density in laser-induced copper plasma by time-resolved spectroscopy of neutral atom and ion emissions,» *Pramana*, 2010.
- [31] K. Kagawa y S. Yoki, *Spectrochimica acta part b*, 1982.

- [32] G. Cristoforetti, A. D. Giacomo, M. Dell'aglio, S. Legnaioli, E. Tognoni y V. Palleschi, «Local termodinamic equilibrium in laser induced breakdown spectroscopy,» *Spectrochimica acta part b*, vol. 65, pp. 86-95, 2010.
- [33] A. Safeen, W. Shah, R. Khan, A. Shakeel, Y. Iqbal, G. Asghar, R. Khan, G. Khan y K. Safeen, «Measurement of plasma parameters for copper using laser induced breakdown spectroscopy,» *Digest journal of nanomaterials and biostructures*, 2019.